

УДК 546.287

НОВЕЙШИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ РЕАКЦИИ ГИДРОСИЛИЛИРОВАНИЯ

Э. Я. Лукевич

Обобщены новейшие (1964—1974 гг.) литературные данные по реакции гидросилилирования. Рассмотрены результаты исследования закономерностей протекания гидросилилирования, возможности использования новых катализаторов, новые области применения, а также наиболее распространенные побочные реакции.

Библиография — 428 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	507
II. Новые катализаторы	507
III. Закономерности гидросилилирования	511
IV. Новые области применения гидросилилирования	515
V. Аномальные и побочные реакции	517

I. ВВЕДЕНИЕ

За последние годы реакция гидросилилирования стала самым популярным методом получения разнообразных карбофункциональных кремнийорганических мономеров. Так, если за первые десять лет после ее открытия (в 1947 г.) реакции гидросилилирования было посвящено около 150 публикаций с 500 примерами проведения реакции, то в последние десять лет после опубликования первой монографии по гидросилилированию¹ (1964 г.) число публикаций превысило уже 1500. В них описано около десяти тысяч случаев применения реакции гидросилилирования не только для получения мономеров, но и для создания нового типа кремнийорганических полимеров (реакция полиприсоединения).

Попытки систематизации этого огромного экспериментального материала по гидросилилированию непредельных соединений (до 1967 г.) и по использованию реакции гидросилилирования для получения карбофункциональных органосиланов (до 1971 г.) были предприняты в двух больших обзорах^{2, 3}. Отдельные вопросы гидросилилирования рассматривались в ряде других обзоров^{4—21}.

В настоящем обзоре обобщены результаты исследования закономерностей гидросилилирования, систематизированы данные по изысканию новых катализаторов и рассмотрены новые возможности применения реакции гидросилилирования по работам, опубликованным до 1975 г.

II. НОВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ

Наиболее часто применяемым катализатором гидросилилирования двойной C=C- и тройной C≡C-связи является платинохлористоводородная кислота. Обычно пользуются ее раствором в изопропиловом спирте. Однако в ряде случаев для избежания побочных процессов^{22—32}, уменьшения индукционного периода³³, а также для увеличения выхода изомера с концевой силильной группой^{13, 34} применялся раствор H₂PtCl₆·6H₂O

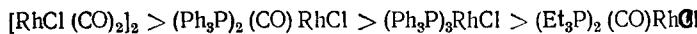
в тетрагидрофуране. В некоторых случаях катализатор готовили в метаноле³⁵, этаноле³⁶⁻³⁹, бутаноле⁴⁰⁻⁴⁶, 2-метилпропаноле-2^{47, 48}, октаноле⁴⁹⁻⁶⁰, смеси пропанола-2 с бензолом⁶¹, циклогексаноне⁶², диметиловом эфире этиленгликоля⁶³⁻⁶⁷ или диэтиленгликоля^{68, 69}, этилацетате⁷⁰, метилбензоате^{71, 72} и диметилфталате⁷³⁻⁷⁷. Активный катализатор был получен при обработке $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ метилдихлорсиланом при 20° в течение 12 часов^{78, 79}. Использовалась и платинохлористоводородная кислота с буферным раствором сильной кислоты в воде^{80, 81}.

Поскольку платинохлористоводородная кислота может образовать комплекс с исходным этиленовым или ацетиленовым соединением, в качестве катализаторов гидросилирирования были предложены комплексы производных платины с различными непредельными соединениями: этиленом⁸²⁻⁹¹, циклогексеном^{82, 85, 92-97}, стиролом и его производными⁹⁸⁻¹⁰³, винилсилоксанами^{88, 104-114}, винилпиридином^{115, 116}, этиленом и пиридином¹¹⁷⁻¹¹⁹, этиленом и фосфинами^{120, 121}, алкилацетиленами^{21, 122, 123}, а также комплексы с циклопропаном¹²⁴⁻¹²⁸, кетонами^{62, 129-131}, нитрилами¹³²⁻¹³⁴, фосфинами^{132, 135-142}, фосфинами на полимерных носителях^{143, 144}, диалкилсульфидами¹⁴⁵⁻¹⁴⁸ и сульфоксидами¹⁴⁹.

Описано также применение комплексов двух- и четырехвалентной платины с пиридином^{132, 150, 151}. Иногда амины (бутиламин¹⁵², трибутиламин¹⁵³, триэтиленидиамин^{154, 155}) добавлялись к платинохлористоводородной кислоте для повышения выхода продукта реакции, однако в других случаях добавки аминов ингибировали гидросилирирование^{21, 22, 33, 156, 157}. Добавление небольшого количества аминов может сильно изменить направление гидросилирирования (в сторону образования β-изомера в случае стирола¹³²). Применялись также двухцентровые комплексы $\text{Me}_3\text{PtI}^{158}$ с пиридином^{159, 160} и гексаметилдиплатина¹⁵⁸.

В последнее время начали широко использовать комплексы платины на неорганических¹⁴⁴ и органических^{143, 161-164} полимерных носителях. В качестве катализаторов гидросилирирования предложены также полимерные хелаты платины с бис(8-оксихинолил-5) метаном¹⁶⁵. Раствор хлоросмииевой кислоты в этаноле катализирует присоединение метилдихлорсилана к винилсиланам, подобно платинохлористоводородной кислоте^{166, 167}. Хорошими катализаторами гидросилирирования алkenов и полиенов оказались комплексы палладия, например, $(\text{Ph}_3\text{P})_4\text{Pd}^{140, 168-176}$, $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2^{144, 168, 177}$, $(\text{PhCN})_2\text{PdCl}_2^{177-180}$, $(\text{Ph}_3\text{P})_2 \cdot (n\text{-хинон})\text{Pd}^{140}$, $(\text{Ph}_3\text{P})_2 \cdot \text{малеиновый ангидрид} \cdot \text{Pd}^{140, 181}$, комплексы палладия с диорганилфосфиноалкилполисилоксанами^{144, 182}. Комплексы Pd(II) с ментилдифенилфосфином и неоментилдифенилфосфином применялись для асимметричного гидросилирирования стирола и циклических сопряженных диенов¹⁷⁸.

Разнообразные комплексы одновалентного родия во многих случаях не уступают по катализической активности соединениям платины. Были предложены комплексы трифенилфосфина $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{RhCl}^{31, 144, 183-196}$, дифенилфосфина $(\text{Ph}_2\text{PH})_3\text{RhCl}^{197}$; триорганилфосфинкарбонильные — $(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{CO})\text{RhCl}^{187, 188}$, $(\text{Ph}_3\text{P})_3(\text{CO})\text{RhH}^{185, 196}$, $(\text{Et}_3\text{P})_2(\text{CO})\text{RhCl}^{187}$ и карбонильные комплексы $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2^{185, 187}$, олефиновые комплексы $[(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{RhCl}]_2^{86, 198}$, бис-диметилглиоксимальный комплекс $[(\text{Ph}_3\text{P}) \cdot (\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2)\text{Rh}]_2^{199-203}$ и некоторые другие²⁰⁴⁻²⁰⁶. Активность родиевых катализаторов в реакции трихлорсилана с гексеном уменьшается в ряду¹⁸⁷:



В реакции диметилфенилсилана с этиленом $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{RhCl}$ в дихлорметане менее активен, чем $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в тетрагидрофуране³¹. Последний

также менее чувствителен к эффектам заместителей бензольного кольца диметиларсиланов. Показано, что $[(C_2H_5)_2RhCl]_2$ является более активным катализатором, чем $(Ph_3P)_3RhCl$ ¹⁹⁸. Его применение при гидросилировании *цикло*- и *транс*-гептенов-2 трихлорсиланом (как и в случае H_2PtCl_6) приводит к *н*-гептилтрихлорсилану¹⁹⁸.

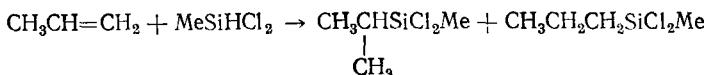
Комплексы родия с фосфинами успешно применялись и для гидросилирования связей $C=O$ ^{195, 207–219} и $C=N$ ^{220–222}. В присутствии комплексов с хиральными лигандами проведено асимметрическое гидросилирование карбонильных соединений^{142, 208–210, 213, 215, 218, 219, 223}.

В последнее время приготовлены родиевые комплексы на полимерных носителях^{143, 144, 224–228}. Обнаружено, что эти комплексы хорошо катализируют присоединение триалкил- и триалкооксисиланов к алkenам и триалкооксисиланов к виниловым эфирам, а слабо — присоединение трихлорсилана к алkenам. Напротив, подобные комплексы платины реакции с трихлорсиланом катализируют лучше, чем реакции триэтилсилана¹⁴³.

Для гидросилирования применялись также комплексы рутения^{196, 229, 230}; комплексы иридия типа $(Ph_3P)_2(CO)IrCl$ оказались неактивными¹⁸⁸.

Новые возможности в реакции гидросилирования открывает применение комплексов никеля^{132, 169, 170, 231–243}. Так, если реакция трихлорсилана со стиролом в присутствии H_2PtCl_6 приводит к образованию смеси α - и β -аддуктов с преобладанием β -изомера (35 : 65), то при использовании в качестве катализатора $(Ph_3P)_2NiCl_2$ основным продуктом является α -изомер (80 : 20)²³¹, а применение $\pi-C_5H_5(CO)Ni$ ²⁴⁰ и $Ni(CO)_4 + Ph_3P$ (1 : 2)¹³² дает исключительно α -изомер. Выход продуктов гидросилирования, который обычно с фосфоникелевым катализатором не превышает 20%, можно повысить до 75%, если в качестве сокатализатора применять $CuCl$. При этом в смеси содержатся до 95% α -изомера²¹³.

Акрилонитрил, металакрилат, винилацетат, циклогексадиен-1,4 и изопрен дают только нормальные продукты присоединения даже в присутствии дихлор[1,1-бис(диметилфосфино)ферроцен]никеля (II), который в случае присоединения метилдихлорсилана к октену-1 вызвал сильное диспропорционирование силана (83% октилметилхлорсилана)²³⁴. Комплекс $NiCl_2$ с 1,2-бис(диметилфосфино)-*o*-карбораном ($(Dmpc) \cdot NiCl_2$), содержащий электроноакцепторный лиганд, способствует образованию α - и β -изомеров даже в реакциях с алkenами-1²³⁷. Так, например, при взаимодействии пропилена с трихлорсиланом при 120° в течение 20 часов в присутствии $(Dmpc) \cdot NiCl_2$ (10^{-3} моля на моль олефина) образовался с выходом 40% продукт присоединения, состоящий из метил(изопропил)-дихлорсилана и метил(*n*-пропил)дихлорсилана в соотношении 41 : 59²³⁷:



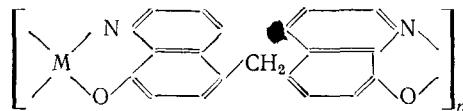
В случае пентена-2 и гексена-2 наряду с *н*-алкилпроизводными (20—50%) образуются и продукты присоединения гидросилана к двойной связи не изомеризовавшихся алkenов-2²³⁷.

Применив *транс*-[*(+)*-*(R*)- $(PhCH_2)MePhP$]₂ $NiCl_2$, удалось осуществить асимметрическое гидросилирование α -метилстирола метилдихлорсиланом, давшее 31% β -аддукта с 17,6%-ным энантиомерным избытком *R*-изомера²³⁸.

Системы Шиглера типа $M(acac)_n - AlEt_3$ ($M = Ni, Co, Fe$) катализируют присоединение триалкил- и триалкооксисиланов к 1,3-диенам, спо-

составуя образование 1,4-аддуктов. Наиболее активными из них являются никелевые катализаторы^{239, 244}.

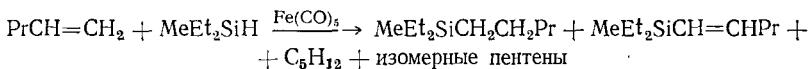
Каталитическая активность полимерных хелатов металлов VIII группы с бис(8-окси-5-хинолил) метаном



определяются природой металла М. Например, в реакции трихлорсилина с гексеном-1 активным является хелат платины (2 часа, 100°, выход 70%). При М=Ni выход гексилтрихлорсилина составлял лишь 5%, а хелаты родия и палладия реакцию не катализируют. В реакции с триэтиксиланом хелат родия (92%) оказался активнее хелата платины (85%), а хелаты палладия и никеля каталитической активности не проявили¹⁶⁵. Природой металла определяется и соотношение α- и β-изомеров в реакции трихлорсилина со стиролом: М=Rh—95% β, Pt—92% β, Pd—19% α¹⁶⁵. При реакции трихлорсилина с бутадиеном-1,3 в присутствии палладиевого хелата образуется 86% цис-1-трихлорсилилбутена-2, тогда как в случае платинового хелата образуется смесь четырех продуктов: цис-1-трихлорсилилбутен-2 (16%), транс-1-трихлорсилилбутен-2 (37%), 1-трихлорсилилбутен-3 (14%) и 1,4-бис(трихлорсилил)бутан (4%)¹⁶⁵.

Для гидросилилирования алkenов применяли Co₂(CO)₈^{31, 185, 193, 245–247}, HCo(CO)₄^{248–250}, (Ph₃P)₃CoH₃²⁵¹ и другие комплексы кобальта^{245, 251, 252}. Октакарбонил дикобальта катализировал также α-присоединение диметилхлорсилина к акрилонитрилу¹⁸⁵.

Гидросилирование α-алkenов^{253–256} и ацетиленов²⁵⁶ катализируется также Fe(CO)₅. При этом исходный алкен реагирует в четырех направлениях: взаимодействует с гидросиленом с образованием как продукта присоединения, так и продукта дегидроконденсации, изомеризуется и гидрируется²⁵⁴:



В качестве катализаторов гидросилилирования использовались также декакарбонил димарганца²⁴⁵ и циклонентадиенилтрикарбонил марганца^{257, 258}.

Хорошими катализаторами гидросилилирования акрилонитрила, способствующими образованию β-аддукта как с трихлорсиленом (70–78%), так и с метилдихлорсиленом (80%), являются соединения меди [Cu₂O, Cu₂Cl₂, Cu(acac)₂] в смеси с органическими цианидами²⁵⁹.

Присоединение гидросиленов к различным олефинам с высоким выходом инициируется γ-облучением^{260–267} вследствие отсутствия побочных процессов, неизбежных при термическом присоединении^{1, 268}.

Перекиси в последние годы редко применялись для инициирования гидросилилирования двойной связи C=C^{269–272}, хотя и был предложен новый катализатор — дициклогексилпероксикарбонат²⁷³. В то же время гидросилирование связи N=N впервые удалось осуществить именно в присутствии перекиси²⁷⁴.

Было показано также, что применение перекисных катализаторов одновременно с действием УФ-излучения позволяет проводить гидросилирование α-алkenов^{275–278} и циклогексена²⁷⁵ трихлорсиленом при низкой температуре (0–20°). Выходы продуктов присоединения достигают 80–95%. Достаточно хорошо с алkenами-1 реагирует и метилди-

хлорсилан, тогда как триэтилсилан, трифенилсилан, триэтоксисилан и 3Н-гептаметилтрисилоксан в этих же условиях ($30\text{--}40^\circ$, 38 часов) в реакцию не вступают²⁷⁷. Применение *bis*- (trimетилсилил) ртути в качестве сенсибилизатора ускоряет реакцию присоединения трихлорсилана к октену-1 под действием УФ-излучения более чем в 2 раза по сравнению с иницированием перекисью *трет*-бутила²⁷⁵. Фотохимическое гидросилилирование 1,3-диенов триалкилсиланами протекает в положение-1,4 и катализируется гексакарбонилом хрома²⁷⁹.

III. ЗАКОНОМЕРНОСТИ ГИДРОСИЛИЛИРОВАНИЯ

1. Реакционная способность гидросиланов

Кинетические исследования гидросилилирования гептена-1 в присутствии $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ показали, что скорость реакции уменьшается с увеличением электронной плотности на атоме водорода³¹:

$\text{HSiCl}_3 > \text{EtSiHCl}_2 > \text{Et}_2\text{SiHCl} > \text{Et}_3\text{SiH}$
3,00 2,64 1,94 1

Однако изменения не аддитивны и не коррелируют с индуктивными константами Тафта σ^* и, следовательно, различия в реакционной способности в этом ряду гидросиланов не могут быть объяснены только одними индукционными эффектами заместителей.

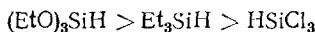
Скорость реакции гидросилилирования гексена-1 увеличивается при переходе от трипропилсилана к пропилдиэтоксисилану³¹:

$\text{Pr}(\text{EtO})_2\text{SiH} > \text{Pr}_2\text{EtOSiH} > \text{Pr}_3\text{SiH}$
15,26 4,33 1

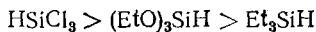
При проведении реакции в присутствии $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ триэтоксисилан оказывается менее реакционноспособным, чем пропилдиэтоксисилан³¹; в присутствии же $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{RhCl}$ или $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ триэтоксисилан является более активным¹⁹³:

$(\text{EtO})_3\text{SiH} > \text{Pr}(\text{EtO})_2\text{SiH} > \text{Pr}_2\text{EtOSiH} > \text{Pr}_3\text{SiH}$
$(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{RhCl} \quad 42,8 \quad 28,4 \quad 5,4 \quad 1$
$\text{Co}_2(\text{CO})_8 \quad 119,0 \quad 59,5 \quad 27,5 \quad 1$

При применении родиевых комплексов на модифицированном силикагеле с фосфиновыми лигандами в реакциях с гексеном, гептеном и винилэтиловым эфиром триэтоксисилан тоже проявляет повышенную активность:



В реакции с деценом в присутствии аналогичного платинового катализатора наиболее активным является трихлорсилан¹⁴⁴:



Увеличение скорости реакции при уменьшении электронной плотности на связи Si—H наблюдается и в случае присоединения диметиларилсиланов $n\text{-XC}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2\text{SiH}$ к этилену. Скорость реакции в присутствии $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{RhCl}$ возрастает при переходе от *пара*-метокси- к *пара*-хлорфенилдиметилсилану³¹:

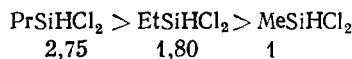
$\text{Cl} > \text{H} > \text{MeO}$
1,35 1 0,78

Следует отметить, что при гидросилилировании в присутствии комплексов платины, родия и рутения скорость реакции будет зависеть также от устойчивости комплекса катализатора с гидросиленом²⁸⁰, что может привести к рядам активности, не соответствующим ряду изменения активности, установленному в реакциях с участием H_2PtCl_6 . Так, например, выход продукта гидросилилирования гексена в присутствии $(Ph_3P)_3RhCl$ уменьшается при переходе от Ph_3SiH (100%) к Et_3SiH (60%) и $HSiCl_3$ (8%)¹⁸⁸. Уменьшение выхода продукта гидросилирования с увеличением количества атомов хлора наблюдалось и в случае этилгидрохлорсиленов¹⁹⁸, что соответствует порядку увеличения устойчивости комплексов $(Ph_3P)_2RhH(SiCl_{n-1}R_{3-n})X$ ¹⁸⁸. Однако при проведении конкурирующего присоединения гидросилены с большим количеством атомов хлора оказались активнее как в присутствии $(Ph_3P)_3RhCl$ ¹⁹³, так и в присутствии $[(C_2H_4)_2RhCl]_2$ ¹⁹⁸.

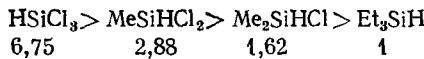
Гидросилирование под влиянием двуядерных платиностирольных комплексов протекает как двухстадийный процесс вследствие превращения исходных соединений в комплексы со значительно меньшей катализической активностью. Скорость расщепления олефиновых комплексов и присоединения на второй стадии реакции увеличивается с уменьшением прочности связи Si—H⁹⁸:



Получены и другие ряды активности гидросиленов; гидросилирование α -алканов в присутствии H_2PtCl_6 ²⁸¹:

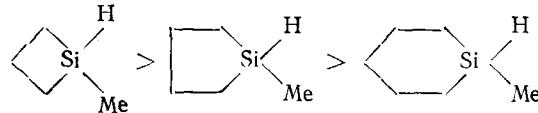


гидросилирование винилсиленов в присутствии H_2PtCl_6 ²⁸²:



Аналогичные ряды получены при гидросилировании октена в присутствии фосфиноникелевых комплексов²⁸⁴ и эфиров аллилмалоновой кислоты в присутствии H_2PtCl_6 ²⁸³.

Реакционная способность гидросиленациклоалканов в реакции с этиленом в присутствии 5% Pt/C падает в ряду²⁸⁴:



При этом все гидросиленациклоалканы значительно активнее своих ациклических аналогов²⁸⁴. В конкурирующей реакции присоединение последних тормозится до тех пор, пока подавляющая часть гидросиленациклоалкана не вступила в реакцию.

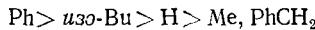
Весьма реакционноспособны также фурил²⁸⁵, тиенил²⁸⁶ и ферроценилгидросилены²⁸⁷⁻²⁹⁰.

В реакции с α -метилстиролом в присутствии H_2PtCl_6 циклические гидросилены по убыванию их реакционной способности можно расположить в ряд:



который соответствует порядку убывания электроотрицательности гетероатома^{291, 292}.

Гидросилазаны $(Me_2SiH)_2NR$ также менее реакционноспособны, чем соответствующие гидросилоксаны^{33, 293}. Скорость их присоединения к диэтилаллиламину в зависимости от радикала, связанного с атомом азота, уменьшается в ряду^{33, 294}:



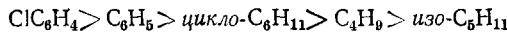
Трисилиамины $(Me_3Si)_2NSiHMe_2$ и $(Me_2SiH)_3N$ в присутствии H_2PtCl_6 с трудом реагируют с олефинами^{269, 295, 296}. Этого нельзя объяснить только влиянием стерических факторов, ибо в тех же условиях *tris*(диметилсилил)метан присоединяется к октену с хорошим выходом²⁶⁹. Определенную роль в уменьшении реакционной способности соединений с группировкой N—Si—H играет увеличение электронной плотности на атоме кремния вследствие (*p*—*d*)_π-взаимодействия в связи N—Si. Порядок уменьшения реакционной способности в ряду



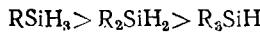
показывает, что активность этих соединений в реакциях гидросилилирования определяется совокупностью различных факторов (сопряжение, способность к комплексообразованию с катализатором, стерические затруднения).

При реакции с 2- и 3-алкенами дихлорсилан в отличие от трихлорсилана в присутствии H_2PtCl_6 образует не *η*-алкилпроизводные, а соответствующие 2- и 3-замещенные²⁹⁷.

Кинетические исследования гидросилилирования гексена, стирола и его производных органическими RSiH₃ в присутствии H_2PtCl_6 приводят к выводу, что гидросиланы с ароматическими радикалами более активны, чем алкилсиланы²⁴, а атака реакционного центра олефина проходит тем легче, чем более электроноакцепторным является заместитель у атома кремния^{24, 25, 298}:



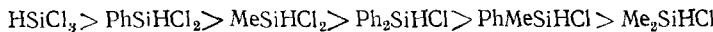
Стерические эффекты на первой стадии реакции не играют существенной роли. С накоплением числа заместителей в гидросилане его реакционная способность падает²⁸:



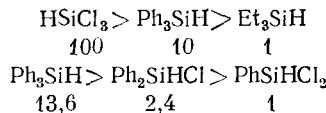
При гидросилилировании N-пропаргилпиперидина, N-пропаргилпергидроазепина и N-пропаргилморфолина триэтилсиланом в присутствии H_2PtCl_6 образуются γ-аддукты (по отношению к азоту), имеющие транс-конфигурацию. При переходе от триэтилсилана к метилдибутилсилану, 3Н-гептаметилдисилоксану и триэтоксисилану постепенно возрастает содержание β-аддукта в продуктах реакции, и в случае последнего выходы γ- и β-аддуктов почти равны²⁹⁹.

Направление и выход продуктов гидросилилирования стирола галогенгидросиланами в присутствии H_2PtCl_6 зависит и от природы галогена. Присоединение алкилфторсиланов приводит к смеси α- и β-изомеров^{300–302}. При этом в случае дигидрокарбонатов преобладает образование α-изомера³⁰⁰. Фенил-, дифенил- и α-нафтилгидрофторсиланы в реакциях конкурирующего присоединения являются более активными, чем соответствующие гидрохлорсиланы³⁰³. Вместе с этим арилфторгидросиланы образуют смесь изомеров с преобладанием α-изомера, тогда как арилхлорсилильная группа присоединяется только к концевому углеродному атому двойной связи^{303, 304}.

Соотношение β - и α -изомеров, образующихся при гидросилилировании акрилонитрила в присутствии тройного катализатора $Bu_3N-(Me_2NCH_2)_2-CuCl$, уменьшается с введением алкильных групп в молекулу гидросилана³⁰⁵:



Относительные константы скорости взаимодействия гексена с гидросиланами под действием γ -излучения убывают в рядах²⁶³:

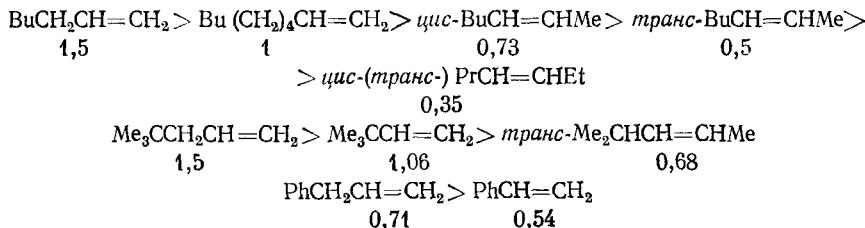


Первая зависимость объясняется активирующим влиянием электротрицательных заместителей на реакционную способность промежуточных радикалов $X_3SiCH_2\dot{C}HR$, вторая — возможностью стабилизации радикалов хлорсиланов ($p-d$) π -взаимодействием.

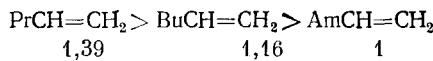
2. Влияние строения непредельного соединения на скорость и направление гидросилилирования

Некоторые закономерности установлены и при изучении влияния строения непредельного соединения на скорость и направление гидросилилирования.

При гидросилилировании двойной связи $C=C$ в присутствии H_2PtCl_6 реакционная способность олефинов пропорциональна электронной плотности на двойной связи³⁰⁶. Стерические затруднения уменьшают скорость реакции. При присоединении трихлорсилана к олефинам при 120° в присутствии H_2PtCl_6 были установлены следующие ряды активности³⁰⁶:



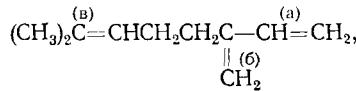
Другой ряд получен при гидросилилировании алкилдихлорсиланами в присутствии H_2PtCl_6 ²⁸¹:



В присутствии H_2PtCl_6 ²⁹⁷ и $[(C_2H_4)_2RhCl]_2$ ¹⁹⁸ 2- и 3-алкены реагируют труднее, чем 1-алкены. Так, если выход n -гептилтрихлорсилана в реакции трихлорсилана с гептеном-1 в присутствии $[(C_2H_4)_2RhCl]_2$ составляет 54% (85° , 2 часа), то в реакции с цис-гептеном-2 выход n -гептилтрихлорсилана не превышает 10%, а с транс-гептеном-2 составляет всего лишь 1%¹⁹⁸. В присутствии же $(Ph_3P)_4Pt$ ¹³⁷ и перекисью²⁷¹ их не удалось гидросилилировать вообще.

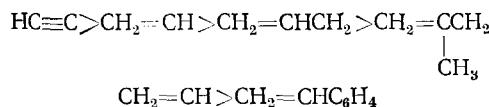
Гидросилилирование соединений, в молекуле которых имеются несколько двойных связей, позволяет провести сравнительную оценку их

активности. Так, присоединение метилдихлорсилана к 1,5-гексадиену (равноценные двойные связи) в присутствии H_2PtCl_6 проходит по обеим связям^{70, 307}, а для природного терпена мирцена

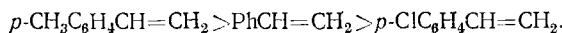


имеющего три вида двойных связей, их активность в реакции с трихлорсиланом в присутствии H_2PtCl_6 падает в ряду (а) > (б) > (в)^{308, 309}.

Исследование гидросилилирования непредельных силанов, содержащих две различные иенасыщенные группы у атома кремния, диметилхлорсиланом в присутствии H_2PtCl_6 позволило составить следующие ряды активностей²⁸²:

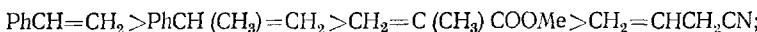


В реакции с фенилсиланом активность непредельных соединений падает в ряду^{25, 298, 310}:



Аналогичная картина — повышение конверсии и скорости реакции при повышении электронной плотности двойной связи — наблюдалась и при гидросилилировании замещенных стиролов метилдихлорсиланом в присутствии платино-стирольных комплексов⁴⁸.

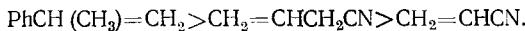
Получены и некоторые другие ряды реакционной способности непредельных соединений^{291, 311}; в реакциях с гидроциклюсилооксанами:



в реакциях с гидроциклюсилазанами:



в реакциях с гидроциклюсилтианами:

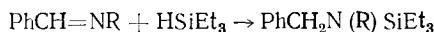


При гидросилилировании монозамещенных ацетиленов $RC\equiv CH$ триэтилсиланом в присутствии H_2PtCl_6 количество β -изомеров возрастает при увеличении электронодонорных свойств R ^{21, 312}. Применение тетрагидрофурана в качестве реакционной среды уменьшает количество α -изомера^{21, 313, 314}.

IV. НОВЫЕ ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ГИДРОСИЛИЛИРОВАНИЯ

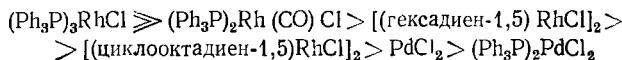
За последние годы впервые удалось провести гидросилилирование связей $C=N$, $N=N$ и $N=O$.

Триэтилсилан присоединяется к N-замещенным альдиминам в присутствии $ZnCl_2$ при 150° ³¹⁵:



Аналогично действуют галогениды никеля и платины³¹⁶. Значительно более активными катализаторами гидросилилирования кетиминов

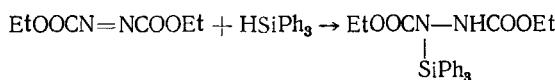
триалкилсиланами и диорганилсиланами, позволяющими проводить присоединение при более низкой температуре ($30-50^\circ$), являются комплексы родия²²⁰⁻²²². Их активность уменьшается в ряду²²¹:



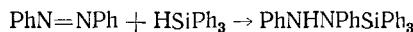
Палладиевые катализаторы являются менее активными, но их можно использовать и для присоединения триалкилсиланов к изоцианатной группе³¹⁷.

Триметилсилан реагирует с пиридином в присутствии палладия на угле (30° , 25 часов) с образованием N-триметилсилил-1,2-дигидропиридина (25%), N-триметилсилил-1,4-дигидропиридина (35%), N,N'-бис(триметилсилил)-1,1'-дигидро-4,4'-бипиридида (25%), N-триметилсилил-1,2,3,6-тетрагидропиридина (12%) и ряда других триметилсилил-гидропиридинов³¹⁸⁻³²¹. При этом Pd/C является более активным катализатором, чем Rh/C, PdCl₂, Pt/C и Ru/C. Однако Rh/C действует более селективно, направляя процесс в основном в сторону образования N-триметилсилил-1,4-дигидропиридина^{320, 321}. В случае 3-метилпиридина в присутствии Pd/C имеет место количественное присоединение в положение-1,4. 4-Метилпиридин реагирует в 4 раза медленнее пиридина, а осуществить присоединение триметилсилана к 2-метилпиридину вообще не удалось³²¹.

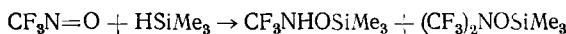
Трифенилсилан присоединяется к связи N=N диэтилазодикарбоксилата в присутствии перекиси трет-бутила в кипящем бензole. Реакция протекает медленно: для достижения 70%-ного выхода продукта потребовалось 11 дней. Значительно быстрее присоединение протекало при УФ-облучении в присутствии перекиси трет-бутила (3,5 часа, выход 77%)^{274, 322}:



При более высокой температуре (140°) трифенилсилан присоединяется и к азобензолу (выход 30%)³²²:

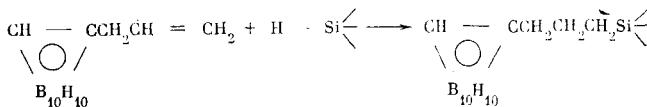


Триметилсилан присоединяется к связи N=O в трифторнитрозометане как под действием УФ-облучения, так в присутствии H₂PtCl₆³²³:

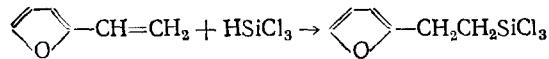


При этом наряду с нормальным продуктом присоединения (43 и 74% соответственно) образуется еще и O-триметилсилилпроизводное бис-(трифторметил)гидроксиламина (28 и 16%)³²³. Трихлорсилан под влиянием УФ-излучения присоединяется к трифторнитрозометану медленно (15 часов, выход 17%). В этих условиях значительно более активным является трифторсилан (выход 80%)³²⁴.

Присоединение гидрохлорсиланов³²⁵⁻³³⁰, алcoxигидросиланов³³¹⁻³³³ и гидросилоксанов^{328, 334-338} к алкенилкарборанам в присутствии Pt/C, H₂PtCl₆, FeCl₃ или в отсутствие катализаторов ($>200^\circ$) приводит к соответствующим карборанилалкилсиланам и карборанилсилоксанам:



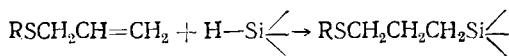
Трихлорсилан присоединяется к 2-винилфурану в присутствии H_2PtCl_6 при нагревании тетрагидрофуранового раствора в закрытом соуде до $80-85^\circ$. После 18-часового нагревания выход продукта гидросилилирования составляет 60% ³³⁹:



Выход продуктов присоединения метилдихлорсилана и этилдихлорсилана в присутствии H_2PtCl_6 составляет 70% , с этокси- и ацетоксисиланами выход ниже ($\sim 50\%$), а с триалкилсиланами еще ниже ($\sim 30\%$)^{339, 340}.

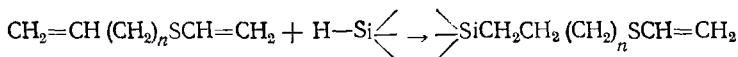
Проведено гидросилилирование непредельных производных и других кислородсодержащих гетероциклов — оксетана³⁴¹⁻³⁴³ и тетрагидропирана³⁴⁴⁻³⁴⁸.

Было показано, что алкенилсульфины³⁴⁹⁻³⁵³ присоединяют различные гидросиланы в присутствии платиновых катализаторов, аналогично непредельным эфирам^{1, 3}:



Так же происходит гидросилилирование непредельных сульфонов³⁵⁴.

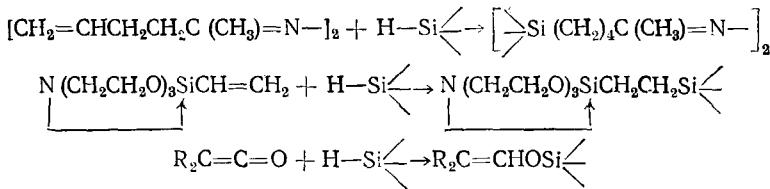
При наличии в молекуле нескольких двойных связей и с разным положением относительно атома серы в первую очередь гидросилируется связь, наиболее удаленная от S³⁵⁵:



При инициировании реакции УФ-облучением удалось количественно присоединить трихлорсилан, метилдихлорсилан и триметилсилан к бис(трифторметил)аминоэтилену^{356, 357}.



В присутствии H_2PtCl_6 проведено гидросилилирование азинов непредельных кетонов^{358, 359}, 1-винилсилатрана³⁶⁰ и кетенов^{361, 362}:



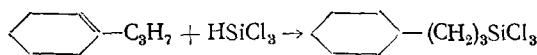
При реакции с оптически активными гидросиланами было показано, что гидроксилирование алkenов в присутствии H_2PtCl_6 и $[(\text{C}_2\text{H}_4)\cdot\text{PtCl}_2]_2$ протекает с сохранением конфигурации^{363, 364}, что в определенной степени подтверждает выдвинутый координационный механизм реакции^{2, 12, 16, 25, 28, 31, 77, 86, 90, 291, 298, 306, 364-367}.

V. АНОМАЛЬНЫЕ И ПОБОЧНЫЕ РЕАКЦИИ

В ряде случаев гидросилилирование алkenов сопровождалось другими процессами, связанными с превращениями исходного олефина, гидросилана или промежуточных продуктов реакции. Наиболее распро-

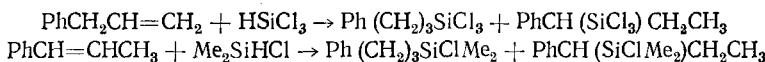
страненными являются изомеризация^{86, 143, 185, 188, 197, 198, 254, 256, 286, 368, 369} и гидрирование^{25, 254, 310} исходного алкена, в некоторых случаях теломеризация^{187, 270}.

Реакция трихлорсилана с 1-пропилциклогексеном в присутствии H_2PtCl_6 протекает с миграцией двойной связи. При этом образуется 3-(циклогексил)пропилтрихлорсилан, а непрореагировавший олефин состоит из 1- (33%), 3- (3%) и 4-пропилциклогексена (3%) и 1-пропенилциклогексана (2%):⁸⁵



Изомеризация наблюдается и при гидросилировании β -пинена^{370, 371} и бицикло[2,2,1]гептадиена-2,5³⁷².

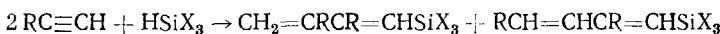
Гидросилирование арилалканов $Ph(CH_2)_nCH=CH_2$ ($n=1,2$) и $PhCH=CH(CH_2)_mH$ ($m=0-4$) в присутствии H_2PtCl_6 сопровождается изомеризацией и приводит к образованию двух продуктов: с концевой сильной группой и с сильной группой, расположенной у атома углерода, соседнего с фенильной группой³⁰³. Например,



С увеличением n количество изомера с концевой сильной группой возрастает, а с увеличением m — уменьшается. Выход этого изомера увеличивается в ряду гидросиланов³⁰³:



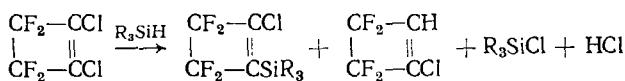
При гидросилировании монозамещенных ацетиленов в присутствии смеси ацетилацетоната никеля с триэтилалюминием происходит димеризация²³⁹:



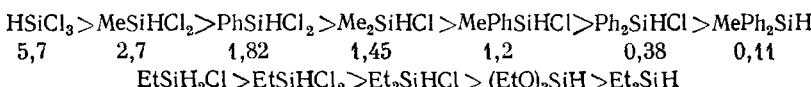
Димеризация имеет место также при гидросилировании бутадиена-1,3 в присутствии палладиевых катализаторов^{140, 169, 170}:



Различные побочные реакции могут происходить при гидросилировании непредельных соединений, содержащих функциональные группы, способные вступать в реакции с гидросиланами. Так, если перфторциклогубутен присоединяет триалкилсиланы при нагревании до 250°, то при проведении реакции в аналогичных условиях с 1,2-дихлор-3,3,4,4-тетрафторциклогубутеном вместо присоединения наблюдается конденсация и восстановление³⁷³:

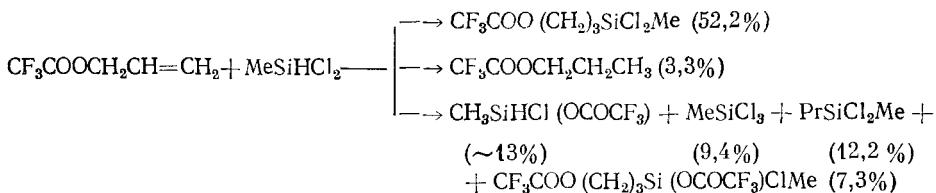


Восстановлением сопровождается и гидросилирование хлористого аллила^{374, 375} и металлила³⁷⁶ в присутствии H_2PtCl_6 . Соотношение продуктов присоединения и восстановления зависит от строения гидросилана и уменьшается при замене атомов хлора на метильные, фенильные или этоксигруппы^{374, 375}:

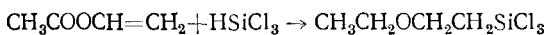


Трифенилсилан и метилдифенилсилан в присутствии H_2PtCl_6 восстанавливают нитрогруппу *m*-нитростирола, а алкилгидрохлорсиланы присоединяются к двойной связи $C=C$, не затрагивая нитрогруппы³⁷⁷.

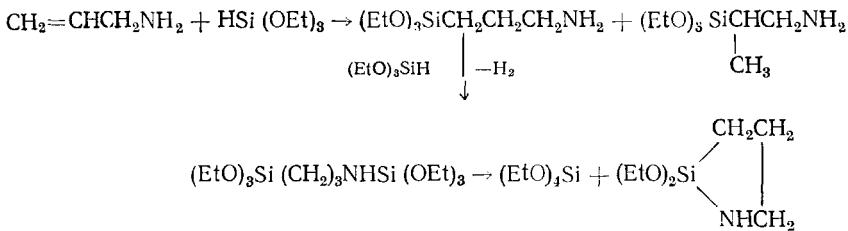
При гидросилировании непредельных эфиров гидрохлорсиланами и алcoxигидросиланами нередко наблюдается и расщепление связи C—O³⁷⁸⁻³⁸². Например, при гидросилировании аллилтрифторацетата метилдихлорсиланом в присутствии H₂PtCl₆ наряду с метил[3-(трифторацетокси)пропил]дихлорсиланом (52%) образуется и ряд других продуктов расщепления, восстановления и их дальнейших превращений³⁸⁴:



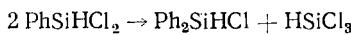
Присоединение трихлорсилана к винилацетату под действием γ -излучения сопровождается восстановлением карбонильной группы в метиленовую²⁶⁵:



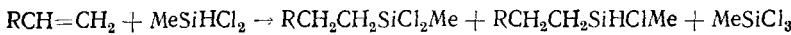
В работе³⁸⁵ впервые убедительно показано, что при гидросилилировании непредельных соединений, содержащих и другие функциональные группы^{1, 3}, в присутствии H_2PtCl_6 могут силирироваться не только гидроксильная или карбоксильная, но и первичная аминогруппа:



При гидросилировании в присутствии платиновых катализаторов иногда наблюдается диспропорционирование исходного гидросилана^{295, 296, 375, 384, 386-390}. Например,

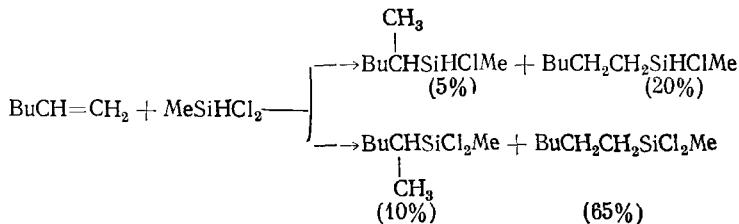


В случае никелевых катализаторов это выражено в еще большей степени. В результате диспропорционирования гидросилана при гидросилировании алканов, стирола, циклогексена, циклооктадиена в присутствии фосфиноникелевых комплексов образуются два различных аддукта^{233, 234}:



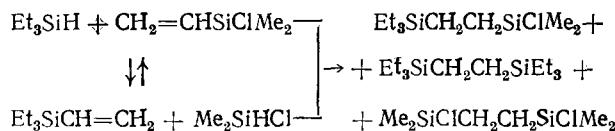
Проведение реакции метилдихлорсилана с гексеном-1 в присутствии

$[\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{PBu}_2]_2\text{NiBr}_2$ (120°, 6 часов) дает уже четыре аддукта²³²:



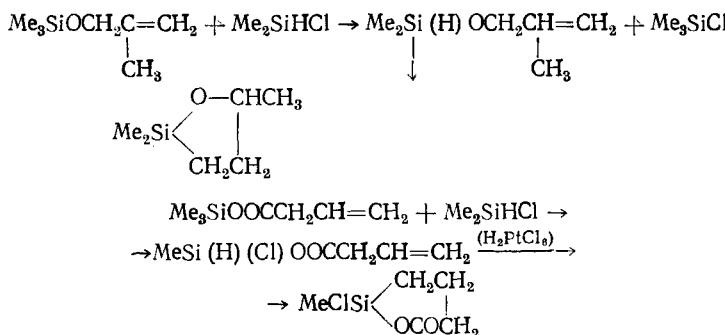
Характер действия комплексов Ni(0), например, $(\text{Ph}_2\text{PCH}_2)_2(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Ni}$, сравним с действием соответствующих комплексов Ni(II), только в случае последних наблюдается больший индукционный период²³³. Выход продукта реакции и соотношение аномального и нормального аддуктов возрастают с увеличением электронодонорной способности лигандов и заместителей в олефинае²³⁴.

Реакция триорганилсиланов с винилхлорсиланами сопровождается обменом атома водорода и винильной группы исходных силанов³⁹¹:

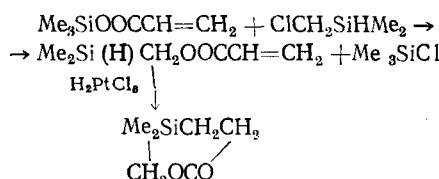


Аналогичный обмен наблюдается и при гидросилировании аллокси-винилсиланов алкилгидрохлорсиланами³⁹² и пентаметилвенилдисилана метилдихлорсиланом³⁹³.

При гидросилировании триметилсилиловых эфиров непредельных спиртов^{389, 394-396} и кислот³⁹⁷⁻³⁹⁹ диметилхлорсиланом в присутствии H_2PtCl_6 протекает пересилирование исходного непредельного силана с последующей циклизацией вследствие внутримолекулярного гидросилирования промежуточно образовавшихся аллилокси- и ацилоксигидросиланов. Например,



Взаимодействие триметил(акрилокси) силана с диметилхлорметилси-
ланом протекает с разрывом связи С—Cl и образованием шестичлен-
ного лактона⁴⁰⁰:



За последние полтора года (январь 1975 — июль 1976 г.) появилось 200 новых работ по реакции гидросилилирования, что свидетельствует о все возрастающей популярности этого метода синтеза кремнеорганических мономеров и полимеров.

Подробно изучена катализитическая активность никелевых катализаторов в реакциях с карбонилсодержащими соединениями^{401—404} и родиевых — в реакциях с олефинами⁴⁰⁵. Показано⁴⁰⁶, что $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{RhCl}$ является эффективным катализатором гидросилилирования акрилонитрила не только гидрохлорсиланами, но и триалкилсиланами (образуются α -изомеры). Детально исследовано гидросилилирование бутадиена-1,3 в присутствии родиевых⁴⁰⁷, палладиевых^{408, 409} и никелевых^{410, 411} катализаторов. Для этой реакции предложены новые катализитические системы: соли никеля⁴¹² или кобальта⁴¹³ в смеси в *bis*-(2-метоксиэтокси)алюмогидридом натрия.

При изучении закономерностей гидросилилирования установлено, что реакционная способность гидросилоксанов⁴¹⁴ и винилсилоксанов⁴¹⁵ $\text{Me}_{3-n}\text{RSi}(\text{OSiMe}_3)_n$ ($\text{R}=\text{H}$, винил) в этой реакции уменьшается с увеличением n . При гидросилилировании ацетиленовых соединений^{416—420} скорость реакции возрастает с увеличением электронной плотности на тройной связи, и в значительной мере определяется стерическими свойствами радикалов у атома кремния.

Найдено, что гидросилилирование дивинилсульфида диэтилсиланом сопровождается циклизацией с образованием производного новой гетероциклической системы 2,4-диметил-3,3-диэтил-1-тиа-3-силациклобутана⁴²¹.

Все шире развиваются работы по асимметричному гидросилилированию^{422—428} связей $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}=\text{N}$ и $\text{C}=\text{O}$, что представляет интерес как для синтеза хиральных аминов и спиртов высокой оптической чистоты, так и для установления механизма реакции гидросилилирования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Э. Я. Лукевич, М. Г. Воронков, Гидросилилирование, гидрогермилирование и гидростаннилирование, Изд-во АН ЛатвССР, Рига, 1964.
2. C. Eaborn, R. W. Bott, В кн. *Organometallic Compounds of the Group IV Elements*, v. 1, N. Y., 1968, p. 105.
3. М. Г. Померанцева, З. В. Белякова, С. А. Голубцов, Н. С. Шварц, Получение карбофункциональных органосиланов по реакции присоединения, НИИТЭХИМ, М., 1971.
4. F. W. Stacey, J. F. Harris, В кн. *Organic Reactions*, v. 13, N. Y.—London, 1963, p. 91.
5. V. Bažant, V. Chvalovský, J. Rathouský, *Organosilicon Compounds*, v. 1, Prague, 1965, p. 139.
6. R. A. Benkeser, Pure Appl. Chem., 13, 133 (1966).
7. R. Calas, Там же, 13, 61 (1966).
8. R. N. Meals, Там же, 13, 141 (1966).
9. R. A. Benkeser, Там же, 19, 389 (1969).
10. D. Elad, *Organic Photochemistry*, v. 2, N. Y., 1969, p. 168.
11. J. Tsuji, В кн. *Advances in Organic Chemistry*, v. 6, N. — Y., 1969, p. 206.
12. A. J. Chalk, Transact. N. Y. Acad. Sci., Ser. II, 32, 481 (1970).
13. Н. В. Комаров, В. К. Роман, Успехи химии, 39, 1220 (1970).
14. R. A. Benkeser, Accounts Chem. Research, 4, 94 (1971).
15. R. W. Bott, Organomet. Chem. Rev., 7B, 1 (1971).
16. A. J. Chalk, Ann. N. Y. Acad. Sci., 172B, 533 (1971).
17. C. A. Tolman, В кн. *Transition Metal Hydrides*, N. Y., 1971, p. 293.
18. M. Kraus, Chem. Listy, 66, 1281 (1972).
19. Э. Я. Лукевич, А. Е. Пестунович, Успехи химии, 41, 1994 (1972).
20. В. П. Козюков, В. Д. Шелудяков, В. Ф. Миронов, Там же, 42, 1451 (1973).
21. С. П. Сущинская, Канд. дис., Иркутский ИОХ СО АН СССР, Иркутск, 1973.
22. К. А. Андрианов, Б. Г. Завин, А. М. Евдокимов, О. В. Буданова, Ж. общей химии, 44, 2140 (1974).
23. Л. А. Григорьева, В. О. Рейхсфельд, Высокомол. соед., 6, 988 (1964).

24. Г. Н. Королева, В. О. Рейхсфельд, Ж. общей химии, 37, 2559 (1967).
 25. Г. Н. Королева, В. О. Рейхсфельд, Там же, 37, 2768 (1967).
 26. Е. П. Лебедев, В. О. Рейхсфельд, Там же, 38, 655 (1968).
 27. В. О. Рейхсфельд, Л. А. Григорьева, Высокомол. соед., 6, 969 (1964).
 28. В. О. Рейхсфельд, Г. Н. Королева, Ж. общей химии, 36, 1474 (1966).
 29. В. О. Рейхсфельд, Г. Н. Королева, Там же, 37, 2774 (1967).
 30. Нидерл. заявка 6511871 (1966); С. А., 65, 3907 (1966).
 31. M. Čapka, P. Svoboda, V. Bažant, V. Chvalovský, Coll. Czech. Chem. Commun., 36, 2785 (1971).
 32. V. B. Pučnarevič, J. Včelák, M. G. Voronkov, V. Chvalovský, Там же, 39, 2616 (1974).
 33. В. М. Копылов, Автореф. канд. дис., МИТХТ им. М. В. Ломоносова, М., 1969.
 34. И. М. Гвердцители, Л. В. Барамидзе, М. И. Джелия, М. Д. Надирашвили, Сообщ. АН ГрузССР, 73, 609 (1974).
 35. Заявка ФРГ 2030653 (1971); С. А., 74, 77232 (1971).
 36. Англ. пат. 940190 (1963); С. А., 60, 14688 (1964).
 37. Пат. ФРГ 1165027 (1964); С. А., 60, 14540 (1964).
 38. Англ. пат. 1221156 (1971); С. А., 74, 115909 (1971).
 39. Заявка ФРГ 1938743 (1971); С. А., 75, 20588 (1971).
 40. Яп. пат. 7346 (1974); С. А., 81, 27362 (1974).
 41. Пат. ГДР 55139 (1957); РЖХим., 1969, 7C416.
 42. Англ. пат. 1090958 (1967); С. А., 68, 22621 (1968).
 43. Англ. пат. 1144594 (1969); С. А., 71, 4341 (1969).
 44. Пат. США 3057901 (1962); С. А., 58, 9339 (1963).
 45. Пат. США 3120546 (1964); С. А., 60, 10715 (1964).
 46. Пат. США 3347897 (1967); С. А., 68, 4973 (1968).
 47. Франц. пат. 1387339 (1965); С. А., 63, 7043 (1965).
 48. Пат. США 3162663 (1964); С. А., 63, 1904 (1965).
 49. Франц. пат. 1549776 (1968); С. А., 72, 21780 (1970).
 50. Пат. США 3700711 (1972); С. А., 78, 43688 (1973).
 51. Пат. США 3746734 (1973); С. А., 79, 127002 (1973).
 52. Пат. США 3773817 (1973); С. А., 80, 37272 (1974).
 53. Пат. США 3778459 (1973); С. А., 80, 70952 (1974).
 54. Пат. США 3780080 (1973); С. А., 80, 70953 (1974).
 55. Пат. США 3600414 (1971); С. А., 75, 153074 (1971).
 56. Пат. США 3544498 (1970); С. А., 74, 43654 (1971).
 57. Заявка ФРГ 1935167 (1970); С. А., 72, 79940 (1970).
 58. Яп. пат. 92453 (1973); С. А., 80, 109608 (1974).
 59. Франц. пат. 1361690 (1964); С. А., 61, 12153 (1964).
 60. Пат. США 3220972 (1965); С. А., 64, 8237 (1966).
 61. Англ. пат. 968470 (1964); С. А., 61, 12035 (1964).
 62. Заявка ФРГ 2131741 (1972); С. А., 78, 72355 (1973).
 63. Заявка ФРГ 2253939 (1973); С. А., 79, 106095 (1973).
 64. G. Greber, M. L. Hallensleben, Internat. Symp. Organosilicon Chemistry, Scientific communications, Prague, 1965, p. 91.
 65. Пат. США 3761444 (1973); С. А., 80, 15686 (1974).
 66. Франц. пат. 1387338 (1965); С. А., 64, 2127 (1966).
 67. Нидерл. заявка 6411490 (1965); С. А., 63, 13317 (1965).
 68. Пат. ГДР 32938 (1964); С. А., 63, 9987 (1965).
 69. Пат. ФРГ 1210846 (1966); С. А., 64, 19679 (1966).
 70. Англ. пат. 1042677 (1966); С. А., 65, 18407 (1966).
 71. Англ. пат. 949126 (1969); С. А., 76, 25942 (1972).
 72. Пат. США 3258477 (1966); С. А., 65, 12237 (1966).
 73. Франц. пат. 1385096 (1965); С. А., 62, 10554 (1965).
 74. Франц. пат. 1352325 (1964); С. А., 62, 2890 (1965).
 75. Франц. пат. 1437281 (1966); С. А., 66, 28884 (1967).
 76. Пат. США 3355425 (1967); С. А., 68, 22395 (1968).
 77. Пат. США 3427271 (1969); С. А., 70, 78566 (1969).
 78. Заявка ФРГ 1936068 (1970); С. А., 72, 100873 (1970).
 79. Пат. США 3576027 (1971); РЖХим., 1972, 2H230.
 80. Пат. США 3398174 (1968); РЖХим., 1970, 1H155.
 81. Англ. пат. 1107192 (1968); Brit. Pat. Abstr., 8, 10 (1968).
 82. Франц. пат. 1361705 (1964); С. А., 61, 13451 (1964).
 83. Пат. ФРГ 1495917 (1969); Auszüge Off., 2, 898 (1969).
 84. R. A. Benkeser, R. F. Cunico, J. Organomet. Chem., 6, 441 (1966).
 85. R. A. Benkeser, S. Dunny, G. S. Li, P. G. Nerlekar, S. D. Work, J. Am. Chem. Soc., 90, 1871 (1968).
 86. A. J. Chalk, J. E. Harrod, Там же, 87, 16 (1965).
 87. Англ. пат. 1091458 (1967); С. А., 68, 22494 (1968).

88. Франц. пат. 1582748 (1969); C. A., 73, 46424 (1970).
89. Пат. ФРГ 1287240 (1965); Auszüge Pat., 11, 455 (1965).
90. L. H. Sommer, K. W. Michael, H. Fujimoto, J. Am. Chem. Soc., 89, 1519 (1967).
91. K. Yamamoto, M. Kumada, J. Organomet. Chem., 13, 131 (1968).
92. Англ. пат. 1056066 (1967); C. A., 67, 74151 (1967).
93. Франц. пат. 1558735 (1969); C. A., 72, 43851 (1970).
94. Франц. пат. 1568720 (1969); C. A., 72, 23046 (1970).
95. Нидерл. заявка 6614767 (1967); C. A., 67, 65060 (1967).
96. Англ. пат. 1160644 (1969); C. A., 71, 102003 (1969).
97. Англ. пат. 1130824 (1968); C. A., 70, 12155 (1969).
98. М. И. Астраханов, Автореф. канд. дис., ЛТИ им. Лепсова, Л., 1972.
99. М. И. Астраханов, В. О. Рейхсфельд, Ж. общей химии, 43, 2439 (1973).
100. В. О. Рейхсфельд, М. И. Астраханов, В кн. Кремнийорганические материалы, Л., 1971, стр. 50.
101. В. О. Рейхсфельд, М. И. Астраханов, V Междунар. конф. по металлоорг. химии, М., т. 2, 1971, стр. 196.
102. В. О. Рейхсфельд, М. И. Астраханов, Ж. общей химии, 43, 2431 (1973).
103. В. О. Рейхсфельд, М. И. Астраханов, Е. Г. Каан, Там же, 40, 699 (1970).
104. Нидерл. заявка 6606771 (1966); C. A., 66, 115791 (1967).
105. Пат. США 3607832 (1971); C. A., 72, 15577 (1972).
106. Заявка ФРГ 2232886 (1973); C. A., 78, 98506 (1973).
107. Франц. пат. 1548775 (1968); C. A., 71, 91641 (1969).
108. Заявка ФРГ 1941411 (1970); C. A., 74, 100519 (1971).
109. Заявка ФРГ 2307085 (1973); C. A., 80, 16134 (1974).
110. Англ. пат. 1060420 (1967); РЖХим., 1967, 24H127.
111. Франц. заявка 2171335 (1973); C. A., 80, 146832 (1974).
112. Франц. пат. 1480409 (1967); Bull. Off., 8, 6472 (1967).
113. Пат. ФРГ 1262271 (1968); Auszüge Pat., 14, 831 (1968).
114. Пат. США 3419593 (1968); Offic. Gaz., 857, 1557 (1968).
115. Заявка ФРГ 2062816 (1972); C. A., 77, 115957 (1972).
116. И. Н. Ляшенко, Н. С. Наметкин, Т. И. Чернышева, Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, 1132.
117. Пат. США 3426057 (1969); Offic. Gaz., 859, 268 (1969).
118. Пат. ФРГ 1165028 (1964); C. A., 60, 14540 (1964).
119. Пат. ФРГ 1203776 (1965); C. A., 64, 2126 (1965).
120. K. Yamamoto, T. Hayashi, M. Kumada, J. Am. Chem. Soc., 93, 5301 (1971).
121. K. Yamamoto, T. Hayashi, M. Kumada, J. Organomet. Chem., 28, C87 (1971).
122. С. П. Сущинская, В. Б. Пухнаревич, Б. А. Трофимов, М. Г. Воронков, IV Всесоюзн. конф. по химии ацетиленов, Алма-Ата, т. 2, 1972, стр. 109.
123. М. Г. Воронков, В. Б. Пухнаревич, С. П. Сущинская, Л. И. Копылова, Б. А. Трофимов, Ж. общей химии, 42, 2687 (1972).
124. Франц. пат. 1361706 (1964); C. A., 61, 14862 (1964).
125. Пат. ФРГ 1495921 (1969); Auszüge Off., 2, 898 (1969).
126. Пат. США 3159601 (164); Offic. Gaz., 809, 242 (1964).
127. Пат. США 3159662 (1964); РЖХим., 1966, 5H98.
128. Англ. пат. 980665 (1965); Brit. Pat. Abstr., 5, 1 (1965).
129. Заявка ФРГ 2161716 (1973); C. A., 79, 66562 (1973).
130. Пат. США 3723497 (1973); C. A., 79, 6549 (1973).
131. Пат. ФРГ 1271712 (1968); C. A., 70, 57988 (1969).
132. M. Čapka, P. Svoboda, J. Hetflejš, Coll. Czech. Chem. Commun., 38, 3830 (1973).
133. Франц. пат. 1496984 (1967); Bull. Offic., 8, 13189 (1967).
134. Пат. США 3410886 (1968); C. A., 70, 47584 (1969).
135. Пат. США 3188300 (1965); C. A., 63, 7043 (1965).
136. Англ. пат. 1104206 (1968); C. A., 68, 105349 (1968).
137. W. Fink, Helv. Chim. Acta, 54, 1304 (1971).
138. Заявка ФРГ 2238914 (1973); C. A., 78, 148632 (1973).
139. Франц. пат. 1524288 (1963); C. A., 71, 22766 (1969).
140. S. Takahashi, T. Shibano, N. Hagiwara, Chem. Commun., 1969, 161.
141. Заявка ФРГ 2034909 (1971); C. A., 74, 91744 (1971).
142. K. Yamamoto, T. Hayashi, M. Kumada, J. Organomet. Chem., 46, C65 (1972).
143. M. Čapka, P. Svoboda, M. Kraus, J. Hetflejš, Chem., and Ind., 1972, 650.
144. M. Čapka, J. Hetflejš, Coll. Czech. Chem. Commun., 39, 154 (1974).
145. Заявка ФРГ 2305988 (1973); C. A., 80, 16601 (1974).
146. Франц. пат. 1437798 (1966); C. A., 66, 19033 (1967).
147. Англ. пат. 1058022 (1967); Brit. Patent Abstr., 7, 5 (1967).
148. Заявка ФРГ 2317985 (1973); C. A., 80, 84243 (1974).
149. Пат. США 3453234 (1969); C. A., 71, 71368 (1969).
150. Пат. ФРГ 1210844 (1966); C. A., 64, 15922 (1966).
151. М. Ф. Шостаковский, А. С. Атавин, Е. П. Вяльых, Г. М. Гаврилова, Г. А. Калабин, Б. А. Трофимов, Ж. общей химии, 41, 613 (1971).

152. Франц. пат. 1509761 (1968); С. А., 70, 29048 (1969).
153. Пат. ФРГ 1161270 (1964); С. А., 60, 10717 (1964).
154. Пат. ФРГ 1156073 (1963); С. А., 60, 3008 (1964).
155. G. Rossmy, G. Koerner, Makromol. Chem., 73, 85 (1964).
156. К. А. Андрианов, Б. Г. Завин, А. М. Евдокимов, IV Всесоюзн. конф. по химии ацетиlena, Алма-Ата, т. 3, 1972, стр. 195.
157. Пат. США 3488319 (1970); С. А., 72, 79828 (1970).
158. Пат. США 3313773 (1967); С. А., 67, 3316 (1967).
159. Франц. заявка 2012012 (1970); С. А., 73, 120747 (1970).
160. Пат. ФРГ 125988 (1968); С. А., 68, 95946 (1968).
161. M. Kraus, Coll. Czech. Chem. Commun., 39, 1318 (1974).
162. M. Mejstříková, R. Řeřička, M. Kraus, Там же, 39, 135 (1974).
163. B. O. Рейхсфельд, B. Н. Виноградов, H. A. Филиппов, Г. П. Явиц, Авт. свид. СССР № 383715 (1973); Бюлл. изобр., 1973, № 24, 62.
164. B. O. Рейхсфельд, B. Н. Виноградов, H. A. Филиппов, Ж. общей химии, 43, 2216 (1973).
165. V. Vaisarová, J. Hetflejš, H. W. Krause, H. Pracejus, Z. Chem., 14, 105 (1974).
166. Заявка ФРГ 2033661 (1971); С. А., 74, 125833 (1971).
167. Пат. США 3595733 (1971); РЖХим., 1972, 3Н122.
168. M. Hara, K. Ohno, J. Tsuji, Chem. Commun., 1971, 247.
169. S. Takahashi, N. Hagihara, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., 72, 1637 (1969).
170. S. Takahashi, T. Shibano, H. Kojima, N. Hagihara, Organometal. Chem. Synth., 1, 193 (1971).
171. J. Tsuji, M. Hara, K. Ohno, Chem. Commun., 1971, 247.
172. Пат. ФРГ 1942798 (1970); С. А., 73, 15497 (1970).
173. Яп. пат. 10846 (1971); С. А., 75, 49311 (1971).
174. Яп. пат. 11645 (1971); С. А., 75, 20599 (1971).
175. Яп. пат. 11646 (1971); С. А., 75, 20598 (1971).
176. J. Tsuji, M. Hara, K. Ohno, Tetrahedron, 30, 2143 (1974).
177. Заявка ФРГ 2260260 (1973); С. А., 79, 78953 (1973).
178. Y. Kiso, K. Yamamoto, K. Tamao, M. Kumada, J. Am. Chem. Soc., 94, 4873 (1972).
179. V. Vaisarová, M. Čapka, J. Hetflejš, Synth. Inorg. Metal-Org. Chem., 2, 289 (1972).
180. V. Vaisarová, J. Langová, J. Hetflejš, G. Oehme, H. Pracejus, Z. Chem., 14, 64 (1974).
181. Яп. пат. 7416 (1973); С. А., 79, 53532 (1973).
182. Заявка ФРГ 2330308 (1974); С. А., 80, 121733 (1974).
183. E. H. Brooks, R. J. Crose, F. Gocking, Inorg. Chim. acta, 2, 17 (1968).
184. M. Čapka, P. Svoboda, J. Hetflejš, V. Chvalovsky, V Internat. Conf. on Organomet. Chem., Moscow, v. 2, 1971, p. 533.
185. A. J. Chalk, J. Organomet. Chem., 21, 207 (1970).
186. Англ. пат. 1040237 (1960); С. А., 65, 20164 (1966).
187. F. DeCharentenay, J. A. Osborn, G. Wilkinson, J. Chem. Soc. (A), 1968, 787.
188. R. N. Haszeldine, R. V. Parish, D. J. Parry, J. Chem. Soc., (A), 1969, 683.
189. R. N. Haszeldine, R. V. Parish, D. J. Parry, J. Organomet. Chem., 9, P13 (1967).
190. Франц. пат. 1495063 (1967); Bull. Offic., 8, 12397 (1967).
191. Нидерл. заявка 6612227 (1967); С. А., 67, 64522 (1967).
192. I. Ojima, M. Kumagai, Y. Nagai, J. Organomet. Chem., 66, C14 (1974).
193. P. Svoboda, M. Čapka, J. Hetflejš, V. Chvalovsky, Coll. Czech. Chem. Commun., 37, 1585 (1972).
194. H. Sugiyama, S. Tsuchiya, S. Seto, Y. Senda, S. Imaizumi, Tetrahedron Letters, 1974, 3291.
195. I. Ojima, T. Kogure, M. Nihonyanagi, Y. Nagai, Bull. Chem. Soc. Japan, 45, 3232 (1972).
196. Заявка ФРГ 2008427 (1970); С. А., 73, 110629 (1970).
197. P. Svoboda, M. Čapka, J. Hetflejš, Coll. Czech. Chem. Commun., 38, 1235 (1973).
198. P. Svoboda, M. Čapka, J. Hetflejš, Там же, 37, 3059 (1972).
199. М. Л. Хидекель, П. С. Чекрий, С. А. Щепинов, IV Конф. по химии и примен. кремнийорг. соед., Тбилиси, 1968, стр. 62.
200. М. Л. Хидекель, С. А. Щепинов, П. С. Чекрий, II Symp. intern. sur la chimie des composés organiques du silicium, Bordeaux, 1968, р. 105.
201. В. Б. Панов, М. Л. Хидекель, С. А. Щепинов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, 2397.
202. С. А. Щепинов, М. Л. Хидекель, Авт. свид. СССР, № 234364 (1967); Бюл. изобр., 1969, № 4, 29.
203. С. А. Щепинов, М. Л. Хидекель, Г. В. Лагодзинская, Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, 2165.
204. Франц. пат. 1366279 (1964); С. А., 62, 2795 (1965).
205. Пат. США 3296291 (1967); Offic. Gaz., 834, 319 (1967).

206. Англ. пат. 1041237 (1966); C. A. 65, 20164 (1966).
207. R. J. P. Corriu, J. J. E. Moreau, Chem. Commun., 1973, 38.
208. R. J. P. Corriu, J. J. E. Moreau, J. Organomet. Chem., 64, C51 (1974).
209. T. Hayashi, K. Yamamoto, M. Kumada, Tetrahedron Letters, 1974, 331.
210. I. Ojima, T. Kogure, M. Kumagai, S. Horiuchi, T. Sato, I. Organomet. Chem., 122, 83 (1976).
211. I. Ojima, T. Kogure, Y. Nagai, Tetrahedron Letters, 1972, 5035.
212. I. Ojima, T. Kogure, Y. Nagai, Там же, 1974, 1889.
213. I. Ojima, T. Kogure, Y. Nagai, Chem. Letters, 1973, 541.
214. I. Ojima, T. Kogure, M. Nihonyanagi, Bull. Chem. Soc. Japan, 45, 3232 (1972).
215. I. Ojima, Y. Nagai, Chem. Letters, 1974, 223.
216. I. Ojima, M. Nihonyanagi, Y. Nagai, Chem. Commun., 1972, 938.
217. I. Ojima, M. Nihonyanagi, Y. Nagai, Bull. Chem. Soc. Japan, 45, 3722 (1972).
218. K. Yamamoto, T. Hayashi, M. Kumada, J. Organomet. Chem., 54, C45 (1973).
219. T. Hayashi, K. Yamamoto, M. Kumada, Tetrahedron Letters, 1975, 3.
220. N. Langlois, T. P. Dang, H. B. Kagan, Там же, 1973, 4865.
221. I. Ojima, T. Kogure, Y. Nagai, Там же, 1973, 2475.
222. I. Ojima, S. Inaba, Y. Nagai, J. Organomet. Chem., 72, C11 (1974).
223. T. Hayashi, K. Yamamoto, M. Kumada, Tetrahedron Letters, 1974, 4405.
224. Заявка ФРГ 2245187 (1973); C. A., 79, 67025 (1973).
225. M. Čapka, P. Svoboda, M. Černy, J. Hetflejš, Tetrahedron Letters, 1971, 4787.
226. I. Dietzmann, D. Tomanová, J. Hetflejš, Coll. Czech. Chem. Commun., 39, 123 (1974).
227. P. Svoboda, M. Čapka, V. Chvalovsky, V. Bažant, J. Hetflejš, H. Jahr, H. Pracejus, Z. Chem., 12, 153 (1972).
228. Пат. ГДР 103903 (1974); C. A., 81, 49815 (1974).
229. Франц. пат. 1520444 (1968); C. A., 70, 107091 (1969).
230. C. Eaborn, K. Odall, A. Pidcock, J. Organomet. Chem., 63, 93 (1973).
231. E. W. Bennet, P. J. Orenski, Там же, 28, 137 (1971).
232. Заявка ФРГ 2302231 (1973); C. A., 79, 105400 (1973).
233. Y. Kiso, M. Kumada, K. Maeda, K. Sumitani, K. Tamao, J. Organomet. Chem., 50, 311 (1973).
234. Y. Kiso, M. Kumada, K. Tamao, M. Umeno, Там же, 50, 297 (1973).
235. Y. Kiso, K. Tamao, M. Kumada, Chem. Commun., 1972, 105.
236. M. Kumada, Y. Kiso, M. Umeno, Там же, 1970, 611.
237. M. Kumada, K. Sumitani, Y. Kiso, K. Tamao, J. Organomet. Chem., 50, 319 (1973).
238. K. Yamamoto, Y. Uramoto, M. Kumada, Там же, 31, С9 (1971).
239. M. F. Lappert, T. A. Nile, S. Takahashi, Там же, 72, 425 (1974).
240. P. Svoboda, P. Sedlmayer, J. Hetflejš, Coll. Czech. Chem. Commun., 38, 1783 (1973).
241. Заявка ФРГ 2355181 (1974); C. A., 81, 78028 (1974).
242. Y. Kiso, K. Tamao, M. Kumada, J. Organomet. Chem., 76, 95 (1974).
243. H. Okinoshima, K. Yamamoto, M. Kumada, J. Am. Chem. Soc., 94, 9263 (1972).
244. M. F. Lappert, S. Takahashi, Chem. Commun., 1972, 1272.
245. Пат. США 3271362 (1966); C. A., 65, 18617 (1966).
246. J. F. Harrod, A. J. Chalk, J. Am. Chem. Soc., 87, 1133 (1965).
247. A. J. Chalk, J. F. Harrod, Там же, 89, 1640 (1967).
248. Y. L. Baay, Diss. Abstr., 28B, 2315 (1967).
249. Y. L. Baay, A. G. MacDiarmid, Inorg. Nucl. Chem. Letters, 3, 159 (1967).
250. Y. L. Baay, A. G. MacDiarmid, Inorg. Chem., 8, 986 (1969).
251. N. J. Archer, R. N. Haszeldine, R. V. Parish, Chem. Commun., 1971, 524.
252. Пат. США 3714212 (1973); C. A., 78, 115763 (1973).
253. Бельг. пат. 668907 (1966); C. A., 65, 3906 (1966).
254. Е. Ц. Чуковская, Н. А. Кузьмина, М. И. Рожкова, Ж. общей химии, 36, 2170 (1966).
255. Р. Х. Фрейдлина, Н. А. Кузьмина, Е. Ц. Чуковская, Изв. АН СССР, сер. хим., 1966, 176.
256. Н. А. Кузьмина, Е. Ц. Чуковская, Р. Х. Фрейдлина, Изв. АН СССР, сер. хим., 1967, 1272.
257. К. А. Андрианов, О. М. Радькова, С. А. Голубцов, Н. Г. Морозов, Ж. общей химии, 41, 1569 (1971).
258. Н. Г. Морозов, К. А. Андрианов, О. М. Радькова, А. М. Кругликов, С. А. Голубцов, Авт. свид. СССР № 192813 (1966); Бюлл. изобр., 1967, № 6, 27.
259. P. Svoboda, J. Hetflejš, Coll. Czech. Chem. Commun., 38, 3834 (1973).
260. A. M. El-Abbadly, J. Chem. U. A. R., 9, 281 (1966); C. A., 67, 48968 (1967).
261. Нидерл. заявка 6614931 (1967); C. A., 67, 65239 (1967).
262. F. W. Lampe, J. S. Shyderman, W. H. Johnston, J. Phys. Chem., 70, 3934 (1966).
263. G. Rabilloud, Bull. Soc. chim. France, 1965, 2152.
264. J. Tsurugi, R. Nakao, T. Fukumoto, J. Am. Chem. Soc., 91, 4587 (1969).

265. *J. Tsurugi, R. Nakao, T. Fukumoto*, J. Org. Chem., **35**, 833 (1970).
266. А. В. Зимин, А. Д. Верина, А. В. Губанова, Авт. свид. СССР № 173229 (1965); Бюлл. изобр., 1965, № 15, 31.
267. Л. И. Карташева, Н. С. Наметкин, Т. И. Чернышева, Докл. АН СССР, **170**, 848, (1966).
268. *J. M. T. Davidson, C. Eaborn, M. N. Lilly*, J. Chem. Soc., **1964**, 2624.
269. *R. P. Bush, N. C. Lloyd, C. A. Pearce*, J. Chem. Soc. (A), **1969**, 253.
270. *J. V. Urenovitch, R. West*, J. Organomet. Chem., **3**, 138 (1965).
271. В. В. Королько, В. О. Рейхсфельд, Реакц. способность орг. соед., Тарту, **26**, 98 (1965).
272. Т. А. Овчинникова, А. И. Якубчик, Г. Уммурути, Вестн. ЛГУ, физ. хим., **3**, № 16, 114 (1971).
273. Р. Х. Фрейдлина, Е. Ц. Чуковская, ДАН СССР, **150**, 1055 (1963).
274. K. H. Linke, J. H. Göhausen, Angew. Chem., Internat. Ed., **10**, 438 (1971).
275. S. W. Bennett, C. Eaborn, R. A. Jackson, J. Organomet. Chem., **21**, 79 (1970).
276. K. Y. Choo, P. P. Gaspar, J. Am. Chem. Soc., **96**, 1284 (1974).
277. C. Eaborn, M. R. Harrison, D. R. M. Walton, J. Organomet. Chem., **31**, 43 (1971).
278. P. J. Krusic, J. K. Kochi, J. Am. Chem. Soc., **91**, 6161 (1969).
279. M. S. Wrighton, M. A. Schroeder, Там же, **96**, 6235 (1974).
280. P. Svoboda, R. Reřička, J. Hetflejš, Coll. Czech. Chem. Commun., **39**, 1324 (1974).
281. Г. В. Одабашян, В. Н. Тарасенко, Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, **61**, 60 (1969).
282. Т. К. Гар, А. А. Буяков, А. В. Кисин, В. Ф. Миронов, Ж. общей химии, **41**, 1589 (1971).
283. С. И. Садых-Заде, З. Б. Султанова, М. А. Марданов, Синтез и превращения мономерных соединений, Изд-во АН АзербССР, 1967, стр. 91.
284. Н. С. Наметкин, В. М. Вдошин, Т. Н. Архипова, ДАН СССР, **159**, 146 (1964).
285. Э. Лукевич, М. Г. Воронков, Химия гетероциклических соед., 1966, 328.
286. Л. И. Карташева, Н. С. Наметкин, Т. И. Чернышева, Ж. общей химии, **40**, 1262 (1970).
287. G. Greber, M. L. Hallensleben, Makromol. Chem., **83**, 148 (1965).
288. G. Greber, M. L. Hallensleben, Plaste und Katuschuk, **12**, 630 (1965).
289. G. Greber, M. L. Hallensleben, Angew. Chem., **77**, 511 (1965).
290. G. Greber, M. L. Hallensleben, Makromol. Chem., **92**, 137 (1966).
291. Е. П. Лебедев, Автореф. канд. дис., ЛТИ им. Ленсовета, Л., 1968.
292. В. О. Рейхсфельд, Е. П. Лебедев, Химия и практическое применение кремнийорганических соединений, «Наука», Л., 1968, стр. 137.
293. К. А. Андрианов, Л. М. Хананашвили, В. М. Копылов, Т. В. Нестерова, Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, 351.
294. К. А. Андрианов, Л. М. Хананашвили, В. М. Копылов, А. А. Вязьминова, Там же, 1969, 1539.
295. R. P. Bush, N. C. Lloyd, J. Chem. Soc. (A), **1969**, 257.
296. W. E. Dennis, J. L. Speier, J. Org. Chem., **35**, 4180 (1970).
297. R. A. Benkeser, W. C. Muensch, J. Am. Chem. Soc., **95**, 285 (1973).
298. Г. Н. Королева, Автореф. канд. дис., ЛТИ им. Ленсовета, Л., 1967.
299. Э. Лукевич, Е. А. Пестунович, В. А. Пестунович, Э. Э. Лиепиньш, М. Г. Воронков, Ж. общей химии, **41**, 1585 (1971).
300. Б. А. Соколов, А. Н. Гришко, К. Ф. Лаврова, Г. И. Каган, Синтез и свойства мономеров, «Наука», М., 1964, стр. 153.
301. А. Н. Гришко, Автореф. канд. дис., МХТИ им. Д. И. Менделеева, М., 1966.
302. M. C. Musolf, J. L. Speier, J. Org. Chem., **29**, 2519 (1964).
303. Е. А. Чернышев, М. Е. Долгая, Е. Д. Лубуж, Изв. АН СССР, сер. хим., **1965**, 650.
304. Е. А. Чернышев, М. Е. Долгая, Синтез и свойства мономеров, «Наука», М., 1964, стр. 123.
305. З. В. Белякова, Т. М. Якушева, С. А., Голубцов, Ж. общей химии, **34**, 1480 (1964).
306. M. Čapka, P. Svoboda, V. Bažant, V. Chvalovsky, Chem. Prům., **21**, 324 (1971).
307. M. Kumada, K. Naka, Y. Yamamoto, Bull. Chem. Soc. Japan, **37**, 871 (1964).
308. L. D. Nasiak, Diss. Abstr., **27B**, 1820 (1966).
309. L. D. Nasiak, H. W. Post, J. Organomet. Chem., **23**, 91 (1970).
310. В. О. Рейхсфельд, Автореф. докт. дис., ЛТИ им. Ленсовета, Л., 1967.
311. Л. А. Григорьева, Автореф. канд. дис., ЛТИ им. Ленсовета, Л., 1965.
312. В. Б. Пухнаревич, С. П. Сущинская, В. А. Пестунович, М. Г. Воронков, Ж. общей химии, **43**, 1283 (1973).
313. В. О. Рейхсфельд, В. Б. Пухнаревич, С. П. Сущинская, А. М. Евдокимов, Там же, **42**, 163 (1972).
314. М. Ф. Шостаковский, С. П. Сущинская, В. Б. Пухнаревич, А. И. Борисова, А. Х. Филиппова, В. Г. Сахаровский, Изв. АН СССР, сер. хим., **1969**, 2599.

315. *E. Frainnet, A. Bazouin, R. Calas*, Compt. rend., 257, 1304 (1963).
316. *J. P. Llonch, E. Frainnet*, Там же, 276C, 1803 (1973).
317. *I. Ojima, S. Inaba, Y. Nagai*, Tetrahedron Letters, 1973, 4363.
318. Франц. пат. 1481448 (1967); С. А., 68, 12860 (1968).
319. Пат. США 3466270 (1969); Offic. Gaz., 866, 582 (1969).
320. *N. C. Cook, I. E. Lyons*, J. Am. Chem. Soc., 87, 3283 (1965).
321. *N. C. Cook, I. E. Lyons*, Там же, 88, 3396 (1966).
322. *K. H. Linke, H. J. Göhausen*, Chem. Ber., 106, 3438 (1973).
323. *A. C. Delany, R. N. Haszeldine, A. E. Tipping*, J. Chem. Soc. (C), 1968, 2537.
324. *А. А. Кирличникова, В. Г. Носков, М. А. Сокальский, М. А. Эндин*, Ж. общей химии, 43, 1862 (1973).
325. Пат. США 3354193 (1967); С. А., 68, 22053 (1968).
326. *J. Green, AD 616649* (1965); С. А., 67, 22641 (1967).
327. *A. С. Шапатин, С. А. Голубцов, А. А. Соловьев, А. Ф. Жигач, В. Н. Сиряцкая, Пласт. массы*, 1965, № 12, 19.
328. *A. С. Шапатин, С. А. Голубцов, А. А. Соловьев, А. Ф. Жигач, В. Н. Сиряцкая, Авт. свид. СССР № 166338* (1964); Бюлл. изобр., 1964, № 22, 20.
329. *A. С. Шапатин, С. А. Голубцов, А. Ф. Жигач, В. Н. Сиряцкая, Кремнийорганические соединения*, Тр. совещ. НИИТЭХИМ, т. 1, 1968, стр. 68.
330. *Р. Ф. Маркина, А. С. Шапатин, С. А. Голубцов, Л. Д. Пригожина, А. Ф. Жигач, В. Н. Сиряцкая*, IV Конф. по химии и применению кремнийорг. соед., Тбилиси, 1968, стр. 13.
331. Пат. США 3355478 (1967); С. А., 68, 22504 (1968).
332. Пат. США 3431234 (1969); С. А., 70, 88455 (1969).
333. *N. N. Schwartz, E. O'Brien, S. Karlan, M. M. Fein*, Inorg. Chem., 4, 661 (1965).
334. *К. П. Гриневич, А. Ф. Жигач, И. Г. Саршвили, В. Н. Сиряцкая, М. В. Соболевский, А. А. Петрова*, IV Конф. по химии и примен. кремнийорг. соед., Тбилиси, 1968, стр. 94.
335. *К. П. Гриневич, А. Ф. Жигач, И. Г. Саршвили, М. В. Соболевский*, Кремнийорганические соединения, Тр. совещ. НИИТЭХИМ, М., т. 4, 1966, стр. 77.
336. Пат. США 3440260 (1969); С. А., 71, 4098 (1969).
337. *N. Mayes, J. Green, M. S. Cohen, J. Polym. Sci., IA*, 365 (1967).
338. *М. В. Соболевский, А. Ф. Жигач, К. П. Гриневич, И. Г. Саршвили, В. Н. Сиряцкая, Е. М. Козирева*, Пласт. массы, 1966, № 1, 21.
339. *Э. Лукевич, М. Г. Воронков*, Химия гетероциклических соед., 1965, 490.
340. *Э. Лукевич*, Автореф. канд. дис., ИОС АН ЛатвССР, Рига, 1965.
341. Англ. пат. 1011578 (1965); С. А., 64, 9765 (1966).
342. Франц. пат. 1397043 (1965); С. А., 63, 8563 (1965).
343. Франц. пат. 1397044 (1965); С. А., 63, 13316 (1965).
344. *J. Lehmann, H. Schäfer*, Carbohydr., Res., 16, 225 (1971).
345. *J. Lehmann, H. Schäfer*, Chem. Ber., 105, 969 (1972).
346. *И. Н. Азербаев, К. Калитов, К. Б. Ержанов, В. С. Базалицкая*, Авт. свид. СССР № 296752 (1969); Бюлл. изобр., 1971, № 9, 78.
347. *И. Н. Азербаев, К. Калитов, К. Б. Ержанов*, Химия ацетилена и технология карбид-кальция, Изд-во «Казахстан», Алма-Ата, 1972, стр. 35.
348. *К. Калитов*, Автореф. канд. дис., ИХН КазССР, Алма-Ата, 1972.
349. *А. А. Джаяров*, Автореф. канд. дис., ИНХП АН АзербССР, Баку, 1969.
350. *А. М. Кулиев, А. А. Джаяров, Ф. Н. Мамедов*, Авт. свид. СССР № 196835 (1967); Бюлл. изобр., 1967, № 12, 35.
351. *А. М. Кулиев, А. А. Джаяров, Ф. Н. Мамедов*, Азерб. хим. ж., 1968, № 6, 84.
352. *С. И. Садых-Заде, Р. А. Султанов, Ф. А. Гасanova*, Там же, 1967, № 6, 91.
353. Англ. пат. 1154693 (1967); С. А., 68, 13167 (1968).
354. Пат. США 3483241 (1969); С. А., 72, 32010 (1970).
355. Бельг. пат. 628951 (1963); С. А., 60, 16103 (1964).
356. *S. E. Alexander, R. N. Haszeldine, M. J. Newlands, A. E. Tipping*, J. Chem. Soc. (A), 1970, 2285.
357. Заявка ФРГ 2055787 (1971); С. А., 75, 77517 (1971).
358. Пат. США 3775386 (1973); С. А., 80, 122130 (1974).
359. Пат. США 3778430 (1973); С. А., 80, 60026 (1974).
360. Англ. пат. 1321616 (1973); С. А., 79, 105741 (1973).
361. *E. Frainnet, J. Causse*, Bull. Soc. chim. France, 1968, 3034.
362. *В. Д. Шелудяков, В. П. Козюков, Е. А. Рыбаков, В. Ф. Миронов*, Ж. общей химии, 37, 2141 (1967).
363. *L. H. Sommer*, Pure Appl. Chem., 19, 525 (1969).
364. *L. H. Sommer, J. E. Lyons, H. Fujimoto*, J. Am. Chem. Soc., 91, 7051 (1969).
365. *Е. Г. Каган*, Ж. общей химии, 37, 1962 (1967).
366. *М. Г. Воронков, В. Б. Пухнаревич, С. П. Сущинская, Л. И. Копылова, Б. А. Трофимов*, Там же, 41, 2102 (1971).
367. *В. Б. Пухнаревич, Б. А. Трофимов, Л. И. Копылова, М. Г. Воронков*, Там же, 43, 2691 (1973).

368. H. M. Bank, J. C. Saam, J. L. Speier, *J. Org. Chem.*, **29**, 792 (1964).
369. M. R. Stober, M. C. Musolf, J. L. Speier, Там же, **30**, 1651 (1965).
370. E. Frainnet, *Bull. Soc. chim. France*, **1963**, 792.
371. R. Tanaka, J. Iyoda, I. Shiihara, *J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect.*, **71**, 923 (1968).
372. H. G. Kuivila, C. R. Warner, *J. Org. Chem.*, **29**, 2845 (1964).
373. W. R. Cullen, G. E. Stylian, *J. Organomet. Chem.*, **6**, 633 (1966).
374. З. В. Белякова, М. Г. Померанцева, С. А. Голубцов, *Ж. общей химии*, **35**, 1048 (1965).
375. З. В. Белякова, М. Г. Померанцева, З. В. Беликова, Там же, **44**, 2439 (1974).
376. T. A. Barry, F. A. Davis, P. J. Chiesa, *J. Org. Chem.*, **38**, 838 (1973).
377. К. А. Андрианов, В. И. Сидоров, Л. М. Тартаковская, А. И. Аннилогова, В. В. Непомнина, К. С. Пущевая, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1971**, 1118.
378. Г. В. Дмитриева, Автореф. канд. дис., Иркутский ГУ, Иркутск, 1971.
379. М. Ф. Шостаковский, Б. А. Соколов, Г. В. Дмитриева, Г. М. Алексеева, *Ж. общей химии*, **33**, 3778 (1963).
380. М. Ф. Шостаковский, Б. А. Соколов, Г. В. Дмитриева, Г. М. Алексеева, Там же, **34**, 2839 (1964).
381. К. А. Андрианов, Л. М. Волкова, А. А. Богданова, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1970**, 1405.
382. М. Г. Померанцева, З. В. Белякова, С. А. Голубцов, Л. А. Ефремова, *Ж. общей химии*, **40**, 1089 (1970).
383. М. Г. Померанцева, З. В. Белякова, С. А. Голубцов, В. И. Зубков, А. А. Айнштейн, Г. Г. Баранова, Там же, **42**, 862 (1972).
384. З. В. Белякова, М. Г. Померанцева, С. А. Голубцов, Там же, **44**, 1780 (1974).
385. З. В. Белякова, В. Н. Бочкарев, С. А. Голубцов, З. В. Беликова, М. С. Ямова, А. А. Айнштейн, Г. Г. Баранова, Л. А. Ефремова, К. К. Попков, Там же, **42**, 858 (1972).
386. К. А. Андрианов, Б. Г. Завин, Г. Ф. Саблина, Л. А. Лейтес, Б. Д. Лаврухин, А. М. Евдокимов, Высокомол. соед., **16Б**, 330 (1974).
387. К. И. Кобрakov, Т. И. Чернышева, Л. И. Карташева, Н. С. Наметкин, *ДАН СССР*, **202**, 343 (1972).
388. З. В. Белякова, З. В. Беликова, М. С. Ямова, *Ж. общей химии*, **41**, 1077 (1971).
389. В. Ф. Миронов, В. Л. Козликов, Н. С. Федотов, Там же, **41**, 1077 (1971).
390. М. Г. Воронков, Н. А. Кейко, Т. А. Кузнецова, В. А. Пестунович, Л. Г. Степанова, В. В. Кейко, Е. О. Цетлина, Там же, **44**, 1930 (1974).
391. C. G. Pitt, K. R. Skillern, *J. Organomet. Chem.*, **7**, 525 (1967).
392. B. Suryanarayanan, B. W. Peace, K. G. Mayhan, Там же, **55**, 65 (1973).
393. K. Yamamoto, M. Kimada, I. Nakajima, K. Maeda, N. Imaki, Там же, **13**, 329 (1968).
394. В. Л. Козликов, Автореф. канд. дис., М., 1971.
395. В. Ф. Миронов, В. Л. Козликов, Н. С. Федотов, *Ж. общей химии*, **39**, 966 (1969).
396. В. Ф. Миронов, В. Л. Козликов, В. П. Козюков, Н. С. Федотов, Г. Д. Хатунцев, В. Д. Шелудяков, Там же, **41**, 2470 (1971).
397. Н. С. Федотов, И. А. Лукьянова, И. Г. Рыбалка, В. Ф. Миронов, Там же, **39**, 817 (1969).
398. В. Ф. Миронов, Н. С. Федотов, Химия гетероциклических соединений, **1972**, 748.
399. В. Ф. Миронов, В. Л. Козликов, Н. С. Федотов, Г. Д. Хатунцев, В. Д. Шелудяков, *Ж. общей химии*, **42**, 1365 (1972).
400. В. Ф. Миронов, Н. С. Федотов, В. Л. Козликов, Химия гетероциклических соединений, **1969**, 221.
401. E. Frainnet, V. Martel-Siegfried, E. Brousse, J. Dédier, *J. Organomet. Chem.*, **85**, 297 (1975).
402. R. Bourhis, E. Frainnet, Там же, **86**, 205 (1975).
403. E. Frainnet, R. Bourhis, Там же, **93**, 309 (1975).
404. E. Frainnet, R. Bourhis, F. Simonin, F. Moulines, Там же, **105**, 17 (1976).
405. J. Rejhon, J. Hetflejš, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, **40**, 3680 (1975).
406. J. Ojima, M. Kumagai, Y. Nagai, *J. Organomet. Chem.*, **111**, 43 (1976).
407. J. Rejhon, J. Hetflejš, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, **40**, 3190 (1975).
408. J. Langová, J. Hetflejš, Там же, **40**, 420 (1975).
409. J. Langová, J. Hetflejš, Там же, **40**, 432 (1975).
410. M. Čapka, J. Hetflejš, Там же, **40**, 2073 (1975).
411. M. Čapka, J. Hetflejš, Там же, **40**, 3020 (1975).
412. M. Čapka, J. Hetflejš, Там же, **40**, 3186 (1975).
413. M. Čapka, J. Hetflejš, Там же, **41**, 1024 (1976).
414. К. А. Андрианов, И. Соучек, Л. М. Хананашвили, Л. Амбруш, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1975**, 606.
415. И. Соучек, К. А. Андрианов, Л. М. Хананашвили, В. М. Мясина, *ДАН СССР*, **222**, 128 (1975).
416. В. Б. Пухнаревич, Л. И. Копылова, Б. А. Трофимов, М. Г. Воронков, *Ж. общей химии*, **45**, 89 (1975).

417. М. Г. Воронков, С. В. Кирпиченко, В. В. Кейко, Л. В. Шерстянникова, В. А. Пестунович, Е. О. Цетлина, Изв. АН СССР, сер. хим., 1975, 390.
418. В. Б. Пухнаревич, Л. И. Копылова, Б. А. Трофимов, М. Г. Воронков, Ж. общей химии, 45, 2638 (1975).
419. Л. И. Копылова, Канд. дис., Иркутский ИОХ СО АН СССР, Иркутск, 1975.
420. М. Г. Воронков, В. Б. Пухнаревич, Л. И. Копылова, В. А. Пестунович, Е. О. Цетлина, Б. А. Трофимов, И. Поля, В. Хваловский, ДАН СССР, 227, 91 (1976).
421. М. Г. Воронков, Т. Д. Бартон, С. В. Кирпиченко, В. В. Кейко, В. А. Пестунович, Изв. АН СССР, сер. хим., 1976, 710.
422. R. J.-P. Corriu, C. Guerin, J. Masse, Chem. Commun., 1975, 75.
423. R. J.-P. Corriu, J. J. E. Moreau, J. Organomet. Chem., 85, 19 (1975).
424. R. J.-P. Corriu, J. J. E. Moreau, Там же, 91, С27 (1975).
425. R. Glaser, Tetrahedron Letters, 1975, 2127.
426. H. B. Kagan, Pure Appl. Chem., 43, 401 (1975).
427. I. Ojima, Y. Nagai, Chem. Letters, 1975, 191.
428. I. Ojima, T. Kogure, Y. Nagai, Там же, 1975, 985.

Институт органического синтеза
АН ЛатССР, Рига